



TITLE:

Exciton Absorption in KI-RbI Mixture(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nakamura, Kaizo

CITATION:

Nakamura, Kaizo. Exciton Absorption in KI-RbI Mixture. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212087>

RIGHT:

【 24 】

氏 名	中 村 快 三
	なか むら かい そう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 113 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Exciton Absorption in KI-RbI Mixture (沃化カリウム—沃化ルビジウム混晶における励起子吸収)
論文調査委員	(主 査) 教 授 内 田 洋 一 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

アルカリ・ハライドの基礎吸収の研究は現在、長波長端より短波長側に向って次第に推し進められている。その長波長端の近傍に現われる 1 対の鋭い強い吸収帯は励起子帯として、すでに理解され、二者の間隔は一般的にハロゲン原子のスピ軌道分裂に凡そ等しいことが認められている。そして、塩化物や臭化物ではその対の取り方も確定している。これに反し、沃化カリウム、沃化ルビジウムでは沃素原子のスピ軌道分裂が約 1 eV に及ぶ大きさをもち他の吸収帯と重なっているため、そのスペクトルの外見が複雑で対の取り方は未だ確実とは言えない。この論文の目的はハライド結晶内で陰イオンを I に一定し、陽イオンは 2 種 (K と Rb) を混合することにより (1) 励起子吸収の受ける影響を確かめる、(2) その影響の濃度依存性を追及することによって純粋な KI および純粋な RbI のそれぞれの吸収帯の対応を決定する、(3) 特に第 1 励起子帯とスピ軌道対をなす相手方の吸収帯を発見することである。

まず、KI と RbI の電子配位はよく類似し、K と Rb イオンが混在する塩は安定な混晶を作ることが参考論文 6 および 7 の研究によって見出されたので、申請者は、K と Rb の相対濃度をかえた多数の混晶について吸収を細かく系統的に測定した。初め純粋な場合、両物質はともに吸収は第 1 励起子帯 E_1 で始まり、その短波長側に帯間 (band to band) 遷移の始まりといわれる階段状吸収 S_1 がある。さらに、 S_1 の高エネルギー側に第 2、第 3 および第 4 励起子帯があり、それぞれ E_2 、 E_3 および E_4 と名付けられた。なお、 E_3 と E_4 間には弱い吸収帯 S_2 が存在する。これら E_2 、 E_3 、 E_4 のうち、KI では E_2 が、RbI では E_3 が最も強い。KI 中の RbI を徐々に増加すると、第 1 励起子帯は全組成に亘って直線的変位をなし、形状・強度ともに大きな変化はない。階段状吸収 S_1 も全濃度範囲に亘って、その形状を明瞭に保ち、とくに低温では Wannier 型 $n=2$ に対応する吸収が現われる。この吸収は濃度の変化に対し、第 1 励起子帯と全く平行に変位したが、申請者は、この吸収、すなわち、 $n=2$ に対応する Wannier 状態を帯間 (band to band) 遷移の端に対する目安として第 1 励起子の束縛エネルギーが組成のいかに拘わらず一定値を保つと考え、これは Brillouin 帯の Γ 点で K の 4s および Rb の 5s 軌道がよく混り合っ

た安定な伝導帯を作るからとした。

階段状吸収の短波長側に現われる3本の吸収帯 E_2 , E_3 , E_4 は純粋 KI より純粋 RbI に到達する途中の濃度変化で、それぞれが常に同じ順番の帯と連続することが見られるが、 E_2 と E_3 の吸収強度は RbI の混合比20%辺で相対強度が逆転し、また、40%辺では両帯間の距離が純粋な KI および RbI の場合の $\frac{3}{4}$ 以下になることが見られた。これは当該エネルギー準位間に相当強い相互作用のあることを示唆している。要するに、これら3本の吸収帯は何れも第1励起子帯と平行には変位しない。これは、沃化物ではアルカリが異なると、ハロゲンのスピン軌道分裂の大きさが変化することを示すものであるが、これは、この値が殆ど同じである塩化物や臭化物に対し、著しい対比をなしている。

つぎに、このような事情のもとで、申請者は、これら3本の吸収帯の中で、何れを第1吸収帯のスピン軌道二重性の相手方にえらぶべきかを論じた。その場合の判定規準は、申請者による濃度依存性より決定した両沃化物の吸収帯の対応づけ、Knox の最小分裂の条件、および現在までに提案された Phillips あるいは小野寺の帯構造であった。結果として、(1) Phillips に一致して E_2 をスピン軌道の相手とする、(2)最小分裂の条件、強度を考慮して E_3 を相手とする、(3) E_2 , E_3 間の相互作用の存在を仮定して KI の E_2 , RbI の E_3 をそれぞれ E_1 のスピン軌道対とする、(4) 小野寺の計算結果を考えて、 E_4 を相手とする、の何れもがその可能性を残し、最終的決定に至ることができないことを明らかにした。そして、この解決には、d-軌道を持たないため、吸収の形が簡単な NaI を混じた KI 結晶の研究が有力であると結論した。

論文審査の結果の要旨

この論文は、アルカリ・ハライド結晶中の励起子の特性を研究する方法として結晶中に2種のアルカリ・イオンを混在さすことにより起こる励起子吸収の受ける影響をしらべたものである。明らかに、両イオンの相対濃度の変化に対する光吸収の変化を追えば純粋な KI と純粋な RbI それぞれに現われる励起子帯間の対応をつけること、特に第一励起子帯に対してスピン軌道二重対をなす吸収帯を発見する緒を見出すことが期待できる。

この研究の結果、KI と RbI の混晶はきわめて安定で、K の 4s と Rb の 5s 軌道はよく混り合い混晶においても Wannier 型 $n=2$ に対応する吸収が存在することが見出され、純 KI および純 RbI に見られる各吸収帯は途中の各組成における吸収帯を追跡することによって波長順を変えることなく対応づけられることがわかった。この結果は第1励起子帯に対するスピン軌道対を決定する有力な一手段を提供するが、申請者は、同じく有力な手がかりであるところの Knox の最小分裂の条件および Phillips 或は小野寺によって提案された帯構造を同時に判定の規準に用いて、4つの可能性を挙げている。

これらの研究結果は、すべて混晶内での励起子の振舞いおよびそれを通して励起子そのものの特性を明らかにする上に重要な知見を与えるものであり、また、この問題に対する今後の研究発展の重要な緒となるものと考えられる。参考論文は、ともに申請者が固体物性の広い分野に対して、すぐれた研究能力と広い知識をもつことを示すものである。

以上のように、本論文は励起子の問題を通じ、固体物性の発展に寄与するところが少なくない。従っ

て、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。